Über die Fettsäuren des Lebertrans.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER

PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

ALBERT-LUDWIGS-UNIVERSITÄT

ZU

FREIBURG IM BREISGAU

VON

ALBERT ELLMER

AUS

CANNES.

ACAD. LUGD BAT. BIBL.

FREIBURG i. Br.
Speyer & Kaerner, Universitäts-Buchhandlung
1909.

Dekan:
Professor Dr. Neumann.

Referent:
Professor Dr. Gattermann.

Druck von A. Bonz' Erben in Stuttgart.

Bei der Untersuchung von Fetten werden gewöhnlich nur einige physikalische Eigenschaften wie spezifisches Gewicht, Brechungsexponent, Schmelzpunkt usw. bestimmt. In bezug auf das chemische Verhalten begnügt man sich meistens mit der Feststellung der sog. Säurezahl, Verseifungszahl, Jodzahl u. ähnl. Für den praktischen Gebrauch reichen diese physikalischen und chemischen Konstanten auch völlig aus. Sie sind für die Charakterisierung eines bestimmten Fettes von großer Wichtigkeit und ermöglichen es, seine Reinheit oder den Zusatz von fremden Fetten zu erkennen. Sie genügen jedoch nicht, um mehr als ganz allgemeine Schlüsse über die Natur der in dem Fett enthaltenen Säuren zu ziehen. So können wir z. B. bei einer hohen Jodzahl wohl sagen, daß das Fett viel ungesättigte Säuren enthält; welcher Art diese aber sind, ob es nur eine ist, oder ob verschiedene vorhanden sind, ob sie nur eine oder ob sie mehrere doppelte Bindungen enthalten, können wir daraus nicht entnehmen. Zur Entscheidung derartiger Fragen bedarf es entweder einer wirklichen Trennung der verschiedenen Säuren selbst, oder aber man muß solche Abkömmlinge derselben darzustellen suchen, die einen Rückschluß auf die Natur der ursprünglich vorhanden gewesenen Säuren zulassen.

Während die Art der in den häufiger vorkommenden festen Tier- und Pflanzenfetten und auch in den pflanzlichen Ölen enthaltenen Säuren schon lange bekannt ist, ist dies bei den flüssigen Tierfetten, den Tranen, nicht

in gleichem Maße der Fall. Über diese liegen bisher erst verhältnismäßig wenige Arbeiten vor.

Einer der ersten, der sich mit solchen Untersuchungen abgab, war Fahrion. Ihm verdanken wir nicht nur die Ausbildung der für diesen Zweck anzuwendenden Arbeitsmethoden, sondern auch die ersten genaueren Kenntnisse über die Zusammensetzung einiger Trane. Aus Sardinentran erhielt er neben Palmitinsäure eine neue mehrfach ungesättigte Säure von der Formel $C_{18}H_{30}O_2$, der er den Namen Jekorinsäure gab[1]). Die gleiche Säure fand er auch im Dorschtran. Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat erhielt er sowohl aus Japantran wie aus Dorschlebertran eine Dioxyheptadezylsäure, die nach der Hazuraschen Regel auf eine ursprünglich vorhanden gewesene Säure von der Zusammensetzung $C_{17}H_{32}O_2$ zurückgeführt werden mußte. Diese letztere Säure erhielt den Namen Asellinsäure[2]).

Ljubarsky[3]) verdanken wir eine genauere Untersuchung von Seehundstran. Er erhielt bei der Oxydation der flüssigen Fettsäuren von Seehundsfett durch Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung Dioxystearinsäure und Dioxypalmitinsäure als eutektisches Gemisch vom Schmelzpunkt 124—125°. Da diese Oxysäuren durch Jod und Phosphor und weitere Reduktion mittels Zink und Salzsäure in die entsprechenden gesättigten Säuren, Stearinsäure und Palmitinsäure, übergingen, mußten in dem ursprünglichen Tran Ölsäure und Physetölsäure vorhanden gewesen sein.

Die erste genauere Untersuchung der im Lebertran vorkommenden Säuren wurde von Heyerdahl[4])

[1]) Chemiker-Zeitung 17, 521 (1893).

[2]) Chemiker-Zeitung 17, 684 (1893).

[3]) Journ. f. prakt. Chemie 57, 26 (1898).

[4]) New chemical researches on cod-liver oil; in P. Möller, Cod-Liver Oil and Chemistry. London und Christiania, 1895, S. CXXXVIII.

ausgeführt. Bei der Bromierung des aus dem Tran gewonnenen Fettsäuregemischs erhielt er eine achtfach bromierte Säure von der Zusammensetzung $C_{17}H_{26}Br_8O_2$. Da er nachweisen konnte, daß das Brom nur angelagert wurde, nicht aber an Stelle von Wasserstoff eintrat, mußte die ursprüngliche, ungesättigte Säure die Zusammensetzung $C_{17}H_{26}O_2$ besitzen. Da diese Säure etwa 20 % des Trans ausmacht und für dessen therapeutische Wirkung jedenfalls von erheblicher Bedeutung ist, wurde sie von Heyerdahl Therapinsäure genannt. Nach der Hazuraschen Regel, daß bei der Oxydation ungesättigter Fettsäuren mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung an die Stelle jeder doppelten Bindung zwei Hydroxylgruppen treten, hätte die Therapinsäure hierbei eine Oktooxysäure liefern müssen. Dies ist jedoch nicht der Fall. Bei der Oxydation des ganzen Fettsäuregemisches erhielt Heyerdahl vielmehr nur eine Dioxysäure von der Formel $C_{19}H_{38}O_4$. Der dieser Säure entsprechenden ungesättigten Säure von der Formel $C_{19}H_{36}O_2$ gab er den Namen Jekoleinsäure. Die Frage, ob diese Säure mit der Döglingsäure von Scharling[1]) übereinstimme, läßt Heyerdahl offen, glaubt aber, daß beide Säuren isomer seien. Von gesättigten Säuren konnte er nur Palmitinsäure mit Sicherheit nachweisen. Das durch Verseifung von Lebertran gewonnene Fettsäuregemisch enthält nach Heyerdahl

4 % Palmitinsäure
20 % Therapinsäure
20 % Jekoleinsäure.

Der Rest besteht aus einer oder mehreren ungesättigten Säuren mit einer doppelten Bindung oder vielleicht auch nur aus einer Mischung von einer solchen Säure mit Jekoleinsäure.

---

[1]) Jahresb. über d. Fortschritte d. Chemie, 1847/48, S. 567.

Diese Untersuchungen wurden von H. Bull[1]) fortgesetzt. Er versuchte eine Trennung der verschiedenen Säuren teils durch fraktionierte Destillation der freien Säuren mit überhitztem Wasserdampf, teils durch fraktionierte Kristallisation der Alkalisalze aus Alkohol und Äther herbeizuführen. Später verwandelte er die Säuren zunächst in die Methylester und unterwarf diese dann bei 10 mm Druck einer fraktionierten Destillation. Er erhielt auf diese Weise fünf Hauptfraktionen. Der bei der niedrigsten Temperatur übergehende Anteil ergab nach dem Umkristallisieren den Methylester der Myristinsäure, der zweite den der Palmitinsäure; daneben war noch eine ungesättigte Säure von der Zusammensetzung $C_{16}H_{30}O_2$ vorhanden, die bei der Oxydation in Dioxypalmitinsäure vom Schmelzpunkt 125° überging. Die dritte Fraktion enthielt neben einer kleinen Menge Stearinsäure hauptsächlich Ölsäure. Aus der vierten Fraktion erhielt Bull eine neue Säure von der Formel $C_{20}H_{38}O_2$, der er den Namen Gadoleinsäure gab. Bei der Oxydation lieferte sie eine Dioxysäure vom Schmelzpunkt 127,5—128°. Die Scharlingsche Döglingsäure glaubt Bull als ein Gemisch von Ölsäure und Gadoleinsäure ansehen zu dürfen. Die Jekoleinsäure Heyerdahls konnte Bull nicht erhalten. Die von diesem dargestellte Dioxyjekoleinsäure hält er für ein eutektisches Gemenge der Oxyderivate der Ölsäure und Gadoleinsäure. Aus der am höchsten siedenden Fraktion wurde Erukasäure gewonnen. Außerdem waren noch stärker ungesättigte Säuren vorhanden, die aber nicht näher untersucht wurden.

Schließlich hat Fokin[2]) die ungesättigten Säuren des Lebertrans durch elektrolytische Reduktion in die entsprechenden gesättigten Säuren übergeführt und diese dann durch fraktionierte Kristallisation getrennt. Er

---

[1]) Ber. d. Deutsch. Chem.-Ges. 39, 3570 (1906).
[2]) Zeitschr. f. Elektrochemie 12, 760 (1906).

erhielt drei Fraktionen, von denen die erste, bei 66—67° schmelzende, eine Säure von der Formel $C_{21}H_{42}O_2$ enthielt, während die zweite Fraktion mit dem Schmelzpunkt 58—59° aus einem Gemisch von Stearinsäure und einer Säure $C_{19}H_{38}O_2$ besteht und die letzte mit dem Schmelzpunkt 53—54° eine der Stearinsäure isomere Säure enthalten soll. Säuren mit mehr als 21 Kohlenstoffatomen sind nach Fokin im Lebertran nicht vorhanden. Es unterliegt wohl kaum einem Zweifel, daß alle von Fokin erhaltenen Säuren noch Gemische waren, so daß man auf die von ihm angegebenen Schmelzpunkte und Molekulargrößen nicht viel Wert legen kann. Es kam ihm bei seiner Arbeit auch in erster Linie nur darauf an, zu zeigen, daß sich die ungesättigten Säuren des Trans durch elektrolytische Reduktion in gesättigte überführen lassen.

Nachstehend sind die bisher im Lebertran aufgefundenen Säuren noch einmal kurz zusammengestellt:

Fahrion:	Asellinsäure	$C_{17}H_{32}O_2$	
	Jekorinsäure	$C_{18}H_{30}O_2$	
Heyerdahl:	Palmitinsäure	$C_{16}H_{32}O_2$	
	Therapinsäure	$C_{17}H_{26}O_2$	
	Jekoleinsäure	$C_{19}H_{36}O_2$	
Bull:	Myristinsäure	$C_{14}H_{28}O_2$	
	Palmitinsäure	$C_{16}H_{32}O_2$	
	Säure	$C_{16}H_{30}O_2$	
	Stearinsäure	$C_{18}H_{36}O_2$	
	Ölsäure	$C_{18}H_{34}O_2$	
	Gadoleinsäure	$C_{20}H_{38}O_2$	
	Erukasäure	$C_{22}H_{42}O_2$	
Fokin:	Stearinsäure	$C_{18}H_{36}O_2$	im reduzierten Tran.
	isomere Säure	$C_{18}H_{36}O_2$	
	Säure	$C_{19}H_{38}O_2$	
	Säure	$C_{21}H_{42}O_2$	

Wie man sieht, stimmen die verschiedenen Angaben wenig miteinander überein, so daß eine erneute Untersuchung nicht überflüssig erscheint. Auf Veranlassung von Herrn Prof. Dr. Meigen habe ich versucht, in der folgenden Arbeit einen Beitrag zur Lösung dieser Fragen zu liefern, indem ich einerseits nach dem Vorgang von Heyerdahl die Oxydations- und Bromierungsprodukte des Lebertrans darstellte, andererseits das durch Reduktion des Trans erhaltene Gemisch gesättigter Säuren zu trennen versuchte.

Darstellung der gesamten Fettsäuren des Lebertrans.

Als Untersuchungsmaterial diente mir reinster Medizinallebertran „Oleum jecoris aselli, medizinale, vapore paratum", wie er von der Firma E. Merck in Darmstadt geliefert wird.

Seine Konstanten sind: spez. Gew. bei 15° 0,925; Verseifungszahl 181,5; Jodzahl 163,2.

Folgende Farbreaktionen wurden mit Erfolg ausgeführt.

Reaktion von Bellier[1]):

1 Vol. farblose Salpetersäure wurde vorsichtig mit 1 Vol. des Trans und 1 Vol. einer kaltgesättigten Lösung von Resorzin in Benzol überschichtet. Beim Umschütteln trat Violettfärbung auf.

Reaktion von Allen[1]):

Gleiche Raumteile Tran und salpetrigsäurehaltige Salpetersäure vom spez. Gew. 1,4 wurden eine Minute lang geschüttelt und dann stehen gelassen. Nach 15 Minuten färbte sich die Mischung orangerot.

Die Verseifung des Lebertrans wurde in folgender Weise vorgenommen:

100 g Kali wurden in 300 ccm Alkohol und 100 ccm

[1]) Schweiz. Lebensmittelbuch. 2. Aufl. Bern 1905. S. 24 u. f.

Wasser gelöst, und zu der erwärmten Lösung unter Umschütteln aus einem Tropftrichter langsam 200 g Tran gegeben. Die Verseifung geht schnell und leicht vor sich. Die dunkelrot gefärbte Seifenlösung wird auf zwei Liter verdünnt und mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Das flüssige Säuregemisch scheidet sich auf der Oberfläche ab und wird im Scheidetrichter von der übrigen Flüssigkeit getrennt. Man kocht wiederholt mit Wasser aus und filtriert die klare Säure durch ein Tuch. Zur Trennung der festen von der flüssigen Säure wurde das Gemisch einen Tag lang im Eisschrank stehen gelassen, wobei es zu einem dünnen Kristallbrei erstarrte.

Die festen Bestandteile wurden im Freien bei einer Temperatur von 0° an der Saugpumpe durch ein Coliertuch abfiltriert, so daß möglichst wenig davon wieder in Lösung gehen konnte. Von den noch anhaftenden flüssigen Säuren wurden sie durch Abpressen auf einem Tonteller befreit. Es ergaben sich 3—4 g feste Säure, also etwa 1% des Trans.

Diese Trennung muß in der Kälte ausgeführt werden, da sonst leicht ein Teil der festen Bestandteile wieder in Lösung geht. Andererseits müssen die flüssigen Säuren sehr gut abgesaugt werden, da sie mit den festen ein inniges Gemisch bilden.

Die festen Säuren des Lebertrans.

Die durch Abkühlen abgeschiedenen festen Säuren sind durch noch beigemischte flüssige Säuren schwach gelb gefärbt; durch wiederholtes Umkristallisieren aus Alkohol erhält man sie rein weiß in kleinen Kristallen vom Schmelzpunkt 62°. Nach Heyerdahl sind sie Palmitinsäure.

Daß es sich um eine gesättigte Säure handelt, geht daraus hervor, daß Kaliumpermanganat nicht darauf

einwirkt. Ich erhielt vielmehr dabei die ursprüngliche Säure vom Schmelzpunkt 62° wieder zurück[1]).

Die Bestimmung der Säurezahl ergab folgende Werte:

0,6383 g Säure brauchten zur Neutralisation 4,9 ccm $^n/_2$-Kalilauge;

Säurezahl: 217,3.
Molekulargewicht: 258,4.

Berechnet für Palmitinsäure:

Säurezahl: 219,3.
Molekulargewicht: 256,0.

Wie schon der Schmelzpunkt vermuten ließ, ist also diese Säure tatsächlich Palmitinsäure, die als solche schon ursprünglich im Lebertran vorhanden ist.

Oxydation der flüssigen Fettsäuren mittels Kaliumpermanganat.

Die Oxydation der flüssigen Fettsäuren des Lebertrans ist zuerst von Heyerdahl ausgeführt worden. Er versetzte das flüssige Fettsäuregemisch mit konzentrierter Kalilauge und löste die Seife in Wasser auf. In diese Lösung gab er unter fortwährendem Umrühren langsam eine Lösung von Kaliumpermanganat. Das Reaktionsgemisch wurde einige Zeit sich selbst überlassen und hierauf wäßrige schweflige Säure bis zur vollständigen Reduktion des gebildeten Braunsteins zu-

[1]) Bei der später beschriebenen Darstellung der Dioxysäure waren in einem Falle die festen Bestandteile nicht vorher abgeschieden worden. Die hierbei erhaltenen Oxydationsprodukte wurden mit Petroläther ausgeschüttelt, wobei die Dioxysäure ungelöst zurückblieb. Nach dem Verdunsten des Petroläthers erhielt ich auch hier eine Säure vom Schmelzpunkt 62°.

gegeben. Die besten Ausbeuten erhielt Heyerdahl durch Oxydation bei einer Temperatur von 0° und unter Anwendung einer nicht zu verdünnten Kaliumpermanganatlösung. Bei höherer Temperatur wurde das entstandene Reaktionsprodukt zum Teil weiter oxydiert. Nach dem Abfiltrieren und wiederholtem Auswaschen mit Wasser wurde das Oxydationsprodukt getrocknet und aus Chloroform umkristallisiert. Nach öfterem Umkristallisieren schmolz die Oxysäure bei 114—115°. Die Bestimmung der Säurezahl ergab den Wert 171,3. Hieraus berechnet sich das Molekulargewicht zu 326,9. Unter der Voraussetzung, daß es sich um eine Dioxysäure handelt, entspricht dies der Formel $C_{19}H_{38}O_4$ (Mol.-Gew. = 330,0). Die Anzahl der vorhandenen Hydroxylgruppen bestimmte Heyerdahl durch Acetylierung der Oxysäure. Er fand als Verseifungszahl der Acetylverbindung 411,9; für eine Verbindung von der Zusammensetzung $C_{19}H_{36}O_4(C_2H_3O)_2$ müßte sie 405,8 betragen. Heyerdahl leitete die durch Oxydation erhaltene Oxysäure von einer einfach ungesättigten Säure $C_{19}H_{36}O_2$ ab und gab dieser den Namen Jekoleinsäure.

Ich begann meine Untersuchungen mit der Darstellung dieser von Heyerdahl beschriebenen Dioxyjekoleinsäure. Um mir gleich eine größere Menge der Dioxysäure herzustellen, ging ich von 80 g flüssigem Säuregemisch aus.

Diese wurden in eine warme Lösung von 80 g Kali in 800 ccm Wasser gegeben und zur Verseifung drei Stunden schwach erwärmt. Die Lösung wurde in einem großen Stutzen auf zwei Liter verdünnt, auf 0° abgekühlt und unter Umrühren mit der Turbine durch Zufließenlassen einer fünfprozentigen Kaliumpermanganatlösung oxydiert. Zur völligen Oxydation waren 180 g Kaliumpermanganat erforderlich.

Um die Flüssigkeit nicht unnötig noch weiter zu verdünnen, löste ich den abgeschiedenen Braunstein nicht wie Heyerdahl in wäßriger schwefliger Säure, sondern leitete diese gasförmig ein, bis sich aller Braunstein gelöst hatte. Gibt man dann nötigenfalls noch verdünnte Schwefelsäure bis zur stark sauren Reaktion zu, so fällt ein reichlicher weißer Niederschlag aus, der in kaltem Wasser unlöslich ist und sich durch Leinwand gut abfiltrieren läßt. Man wäscht ihn so lange aus, bis das ablaufende Wasser keine saure Reaktion mehr zeigt. Dann preßt man ihn gut aus und trocknet ihn auf Tontellern. Das getrocknete Oxydationsprodukt wurde wiederholt mit Petroläther ausgezogen. Hierin lösen sich die etwa nicht oxydierten ungesättigten und die gesättigten Säuren, sofern diese nicht schon vorher durch Ausfrieren entfernt sind. Zur weiteren Reinigung wurde das in Petroläther unlösliche Oxydationsprodukt mit Kalilauge versetzt und die Oxysäure mittels Bariumacetat heiß gefällt. Der sich am Boden absetzende weiße Niederschlag wurde kochend durch ein Faltenfilter abfiltriert und ausgewaschen. Das Bariumsalz wurde sodann mit Wasser in ein großes Becherglas gespült und mit einem Überschuß von Salzsäure versetzt. Bei gelindem Erwärmen schied sich die freie Oxysäure ab und sammelte sich an der Oberfläche der Flüssigkeit als weißer, flockiger Niederschlag. Dieser wurde abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen und getrocknet. Ich erhielt aus 80 g Fettsäuregemisch etwa 15 g Oxysäure. Durch Umkristallisieren aus heißem Alkohol, in dem sie sich leicht löst, erhält man kleine, nadelförmige Kristalle vom Schmelzpunkt 115 °. In kaltem Benzol ist die Säure schwer löslich. Heyerdahl gibt für die Dioxyjekoleinsäure den Schmelzpunkt 114—116 ° an. Die von mir dargestellte Oxysäure ist also die gleiche wie die von Heyerdahl.

Bei der Bestimmung der Säurezahl erhielt ich folgende Werte:

1. 0,4952 g brauchten zur Neutralisation 2,89 ccm $^n/_2$-Kalilauge.

   Säurezahl: 160,6.
   Molekulargewicht: 349,7.

2. 1,5790 g brauchten zur Neutralisation 9,03 ccm $^n/_2$-Kalilauge.

   Säurezahl: 160,2.
   Molekulargewicht: 350,6.

3. 1,4501 g = 8,41 ccm $^n/_2$-Kalilauge.

   Säurezahl: 162,6.
   Molekulargewicht: 345,4.

4. 1,3043 g = 7,76 ccm $^n/_2$-Kalilauge.

   Säurezahl: 167,0.
   Molekulargewicht: 335,8.

5. 1,2148 g = 7,15 ccm $^n/_2$-Kalilauge.

   Säurezahl: 164,8.
   Molekulargewicht: 340,2.

Im Mittel:

Säurezahl: 163,0.
Molekulargewicht: 344,3.

Berechnet für $C_{20}H_{40}O_4$:

Säurezahl: 163,3.
Molekulargewicht: 344,0.

Berechnet für $C_{19}H_{38}O_4$:

Säurezahl: 169,7.
Molekulargewicht: 330,0.

Die Bestimmungen ergaben durchweg Werte, die auf eine Oxysäure mit höherem Kohlenstoffgehalt als Heyerdahls Dioxyjekoleinsäure hindeuten. Die gefundenen Zahlen kommen im Mittel den für $C_{20}H_{40}O_4$ berechneten sehr nahe. Sie stimmen somit mit der Dioxygadoleinsäure von Bull überein, doch wird für diese der Schmelzpunkt 127 ° angegeben.

Zur weiteren Charakterisierung wurde die Acetylverbindung dargestellt.

Die Oxysäure wurde mit dem gleichen Gewicht Essigsäureanhydrid unter Zusatz von entwässertem Natriumacetat längere Zeit gekocht. Um ein Stoßen der Flüssigkeit zu vermeiden, wird bei dieser Reaktion zweckmäßig durch eine Kapillare, die bis auf den Boden des Gefäßes reicht, ein langsamer Kohlensäurestrom geschickt. Nach einiger Zeit scheidet sich die Acetylverbindung in öligen Tröpfchen ab. Das Reaktionsgemisch wird in Wasser gegossen, wobei sich die Acetylverbindung am Boden sammelt. Sie wird wiederholt mit Wasser gewaschen, in Äther aufgenommen und mit entwässertem Glaubersalz getrocknet. Nach dem Verdunsten des Äthers erhält man eine dickflüssige, sirupartige Masse.

Die Acetylverbindung wurde zweimal dargestellt und in jeder der erhaltenen Portionen getrennt die Verseifungszahl bestimmt.

1. 3,042 g brauchten 43,4 ccm $^n/_2$-Kalilauge.

Verseifungszahl: 399,6.
Molekulargewicht: 422,0.

2. 0,6551 g brauchten 9,2 ccm $^n/_2$-Kalilauge.

Verseifungszahl: 399,2.
Molekulargewicht: 422,0.

Berechnet für $C_{19}H_{36}O_4$ $(C_2H_3O)_2$:
Verseifungszahl: 407,0.
Molekulargewicht: 414,0.

Berechnet für $C_{20}H_{38}O_4$ $(C_2H_3O)_2$:
Verseifungszahl: 394,0.
Molekulargewicht: 428,0.

Der Wert liegt auch hier dem einer Säure mit 20 Kohlenstoffatomen etwas näher, kann jedoch nicht als einwandfrei betrachtet werden. Der Grund für die wechselnden Werte der Bestimmungen ist wohl darin zu suchen, daß die untersuchte Säure nicht einheitlich ist, daß wir es also entweder noch mit einem Gemisch von Säuren mit verschiedener Kohlenstoffzahl zu tun haben oder, was wahrscheinlicher ist, daß die Säure Neigung zu innerer Anhydrid- oder Laktonbildung besitzt. Durch Wasseraustritt wird das Molekulargewicht um 18 verringert, was bei der Berechnung der Kohlenstoffzahl ein Kohlenstoffatom ausmacht. Je nachdem, ob nun mehr oder weniger dieses Anhydrids gebildet war, wurde das Molekulargewicht höher oder niedriger gefunden.

Um von diesen Zufälligkeiten unabhängig zu sein, reduzierte ich die Dioxysäure zu der entsprechenden gesättigten Säure.

Reduktion der Dioxysäure zur gesättigten Säure.

Die Reduktion der Dioxysäure zur entsprechenden gesättigten Säure führte ich in der gleichen Weise aus, wie sie von Hazura[1]) zur Überführung der Dioxystearinsäure in die Stearinsäure beschrieben worden ist.

[1]) Monatshefte f. Chemie 9, 152 (1888).

10 g Dioxysäure wurden mit 10 g Jod und 2 g Phosphor und ganz wenig Wasser in einem Kolben gemischt und mehrere Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Sobald die Dioxysäure gelöst war und das Reaktionsgemisch eine braune, ölige Masse bildete, wurde abgekühlt, mit Äther ausgezogen und die ätherische Lösung mit Wasser gewaschen. Der Ätherauszug wurde vom Wasser getrennt und vom unverbrauchten Phosphor abfiltriert. Nach dem Abdestillieren des Äthers erhielt ich die Jodfettsäure als dunkles, schwerflüssiges Öl. Sie wurde sofort weiter in die gesättigte Säure übergeführt, indem ich sie in Alkohol löste und mit gekörntem Zink und rauchender Chlorwasserstoffsäure bis zur vollständigen Entfärbung erwärmte. Der Alkohol wurde größtenteils verdampft, die Lösung vom Zink getrennt und in Wasser gegossen. Dabei schied sich die erhaltene Säure in festem Zustand ab; nach dem Umkristallisieren aus Alkohol erhielt ich glänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 70°.

Von der erhaltenen Säure wurde die Säurezahl bestimmt.

0,4614 g brauchten zur Neutralisation 2,93 ccm $^n/_2$-Kalilauge, entsprechend der Säurezahl 177,8 und dem Molekulargewicht 315,3.

Berechnet für $C_{20}H_{40}O_2$:

Säurezahl: 180,5.
Molekulargewicht: 312,0.

Es liegt demnach eine gesättigte Säure $C_{20}H_{40}O_2$ vom Schmelzpunkt 70° vor. Nach diesem durch die Reduktion der Dioxysäure erhaltenen Ergebnis ist auch die Dioxysäure selbst als eine Säure mit 20 Kohlenstoffatomen anzusprechen.

Zur weiteren Charakterisierung der aus der Dioxysäure durch Reduktion erhaltenen gesättigten Säure wurde das Amid und das Anilid derselben dargestellt

Ich erwärmte zu diesem Zweck 1 g der Säure mit der molekularen Menge Phosphorpentachlorid in einem dickwandigen Erlenmeyerkolben auf dem Wasserbad und saugte nach Eintritt der Reaktion das sich bildende Phosphoroxychlorid bei Wasserbadtemperatur im Vakuum ab. Das nicht flüchtige Chlorid der Säure wurde zur Darstellung des Amids und des Anilids verwendet.

Zunächst erwärmte ich eine Probe unter fortwährendem Umrühren mit Ammoniumkarbonat. Das erhaltene Reaktionsprodukt kristallisierte ich aus heißem Alkohol um und erhielt auf diese Weise das Amid in weißen Kriställchen vom Schmelzpunkt 112°.

Das Anilid stellte ich dar, indem ich das Chlorid in gekühltes Anilin eintrug; dabei schied es sich als weiße feste Masse aus, die durch Umkristallisieren aus Alkohol von dem überschüssigen Anilin getrennt wurde. Ich erhielt weiße Blättchen vom Schmelzpunkt 99—100°.

Sowohl Amid wie Anilid sind in Äther unlöslich.

Dem Molekulargewicht nach muß diese gesättigte Säure Arachinsäure oder eine isomere Verbindung sein. Reine Arachinsäure schmilzt bei 77°, während als Schmelzpunkt des Amids 96° und für das Anilid 108° angegeben werden. Diese Zahlen sind jedoch nicht richtig. Zur Vergleichung stellte ich mir in gleicher Weise aus reiner Arachinsäure vom Schmelzpunkt 77° Amid und Anilid dar; ersteres schmolz bei 112°, das Anilid bei 100°. Die bei der Reduktion gebildete Säure ist demnach Arachinsäure.

Der im Lebertran ursprünglich vorhandenen einfach ungesättigten Säure, der Jekoleinsäure von Heyerdahl kommt somit die Formel $C_{20}H_{38}O_2$ und der durch Oxydation daraus entstehenden Dioxyjekoleinsäure die Formel $C_{20}H_{40}O_4$ zu. Es ist dies aber die Zusammensetzung der Gadoleinsäure bezw. Dioxygadoleinsäure von Bull.

Bromierung der flüssigen Fettsäuren.

Da die stärker ungesättigten Säuren bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat völlig zerstört werden, muß ihre Natur auf andere Weise ermittelt werden.

Ich folgte hierbei wieder den Untersuchungen von Heyerdahl, der eine Bromierung der im Lebertran vorhandenen ungesättigten Säuren vorgenommen hat.

Er löste zu diesem Zweck 100 g flüssige Fettsäure in 300 ccm reinem Eisessig und gab unter fortwährendem Rühren 38 ccm Brom hinzu. Das hierbei erhaltene feste Bromprodukt wurde von der Lösung getrennt, wiederholt ausgewaschen und getrocknet. Das Filtrat und die Alkoholauszüge wurden von Heyerdahl nicht untersucht. Er beschränkte sich auf die Untersuchung des unlöslichen Rückstandes.

Diesen beschreibt er als weiße, feste Masse, die in den üblichen Lösungsmitteln unlöslich ist. Sie enthielt im Mittel 70,9% Brom.

Für eine achtfach bromierte Säure von der Zusammensetzung $C_{17}H_{26}O_2Br_8$ berechnete sich der Gehalt an Brom auf 70,95%. Eine Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung ergab ihm 22,40% C und 3,00% H. Da bei der Bromierung kein Bromwasserstoff gebildet wird, kann kein Ersatz von Wasserstoff durch Brom eingetreten sein. Dies ist vielmehr ausschließlich angelagert worden. Die ursprüngliche ungesättigte Säure besitzt daher nach Heyerdahl die Zusammensetzung $C_{17}H_{26}O_2$.

Ich wiederholte die Bromierung im allgemeinen nach Heyerdahls Vorschrift.

Aus dem durch Verseifung des Trans erhaltenen Fettsäuregemisch wurden zunächst durch längeres Stehen im Eisschrank die festen Anteile abgeschieden. Von dem flüssigen Rest wurden 40 g in möglichst wenig Eisessig gelöst und zu der in einer Kältemischung befindlichen Lösung langsam unter gutem Umschütteln Brom

zutropfen gelassen bis zur deutlich sichtbaren Gelbfärbung. Das Reaktionsgemisch darf sich dabei nicht erwärmen. Es waren 54 g Brom erforderlich. Die Masse nimmt infolge Ausscheidung von Kristallen eine breiförmige Beschaffenheit an.

Zur Entfernung des überschüssigen Broms und der nicht bromierten Säure wurde das Reaktionsgemisch mit kaltem Äther ausgeschüttelt und filtriert. Nachdem dies mehrmals wiederholt worden war, blieb das Bromadditionsprodukt als eine weiße, feste Masse zurück.

Zur Trennung von dem löslichen Teil wurde es mit Amylalkohol und gewöhnlichem Alkohol im Soxhletschen Apparat so lange ausgezogen, bis nichts mehr in Lösung ging. Beim Erkalten der konzentrierten alkoholischen Lösung schied sich ein Teil als amorphe Masse wieder aus.

Die Ausbeute an in Alkohol unlöslichem Bromadditionsprodukt betrug etwa 35 g, an löslichem 5 g.

Ebenso wurde auch der Ätherauszug auf etwa in ihm vorhandene Bromadditionsprodukte untersucht.

Die ätherische Lösung wurde zur Trockne verdampft und der dickflüssige Rückstand zunächst wiederholt mit Wasser, dem zur Entfernung des überschüssigen Broms etwas Natriumthiosulfatlösung zugesetzt war, dann mit reinem Wasser gut ausgewaschen. Er wurde nun wieder in Äther gelöst, die Lösung mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und der Äther verdunstet. Es blieb hiernach eine dunkelgelbe ölige Flüssigkeit zurück.

Es waren also wenigstens drei verschiedene bromierte Säuren entstanden:

1. Eine in Alkohol und anderen Lösungsmitteln unlösliche Säure;
2. eine in Alkohol lösliche, in Äther unlösliche Säure;
3. eine in Äther lösliche, flüssige Säure.

1 und 3 sind etwa zu gleichen Mengen vorhanden, während von 2 nur wenig erhalten wurde.

Untersuchung der unlöslichen bromierten Säure.

Die unlösliche bromierte Säure ist ein schneeweißes Pulver, das beim Erhitzen nicht schmilzt, sondern sich bei 270° zersetzt.

In 0,4992 g Substanz wurde das Brom durch Glühen mit Kalk bestimmt. Es wurden 0,8214 g AgBr erhalten, was einem Gehalt von 70,01 % Brom entspricht.

Ich führte ferner zwei Brombestimmungen nach Carius aus.

0,3165 g Sbst.: 0,5176 g AgBr = 69,59 % Brom.
0,4040 g Sbst.: 0,6590 g AgBr = 69,42 % Brom.

Berechnet für $C_{17}H_{26}O_2Br_8$: 70,95 % Brom.
Berechnet für $C_{18}H_{28}O_2Br_8$: 69,80 % Brom.

Wie aus den Analysen ersichtlich ist, ist das von mir erhaltene Bromprodukt eine achtfach bromierte Säure von der Zusammensetzung $C_{18}H_{28}O_2Br_8$.

Der ursprünglich vorhanden gewesenen ungesättigten Säure, der Therapinsäure Heyerdahls, muß demnach die Formel $C_{18}H_{28}O_2$ zukommen.

Untersuchung der in Alkohol löslichen festen Säure.

Die in Alkohol lösliche feste Säure ist ein schwach gelb gefärbtes Pulver vom Schmelzpunkt 127°.

Ich nahm auch hier zunächst eine Brombestimmung durch Erhitzen mit Kalk vor.

0,5544 g Sbst.: 0,8982 g AgBr = 68,90 % Brom.

Ferner ergaben drei Bestimmungen nach Carius folgende Werte:

0,1142 g Sbst.: 0,1844 g AgBr = 68,71 % Brom.
0,2000 g Sbst.: 0,3236 g AgBr = 68,89 % Brom.
0,2043 g Sbst.: 0,3309 g AgBr = 68,93 % Brom.

Berechnet für $C_{19}H_{30}O_2Br_8$: 68,80 % Brom.

Die Werte stimmen fast genau mit den für $C_{19}H_{30}O_2Br_8$ berechneten überein.

Dieses Bromprodukt ist demnach auf eine vierfach ungesättigte Säure von der Zusammensetzung $C_{19}H_{30}O_2$ zurückzuführen.

Untersuchung der in Äther löslichen Bromprodukte.

Die in Äther löslichen Bromprodukte stellen eine braune schwerflüssige Masse dar. Da diese augenscheinlich nicht einheitlich war, wurde von einer Analyse abgesehen und das Bromprodukt sogleich in die entsprechende ungesättigte Säure übergeführt. Zur Reduktion wurde es mit Zinkspänen und Äthylalkohol am Rückflußkühler auf dem Wasserbad gekocht. Nach dreistündigem Kochen war es in Lösung gegangen. Die alkoholische Lösung wurde abfiltriert und angesäuert. Die als Öl sich abscheidende Säure wurde nochmals in Kalilauge gelöst und mit Säure wieder freigemacht. Hierauf wurde sie mit Äther aufgenommen und die ätherische Lösung sorgfältig mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Verdunsten des Äthers hinterblieb ein hellgelbes schwach riechendes Öl.

Von diesem bestimmte ich zunächst die Säurezahl.

1. 1,915 g brauchten zur Neutralisation 12,34 ccm $^n/_2$-Kalilauge.

Säurezahl: 180,6.
Molekulargewicht: 311,0.

2. 1,683 g brauchten zur Neutralisation 10,81 ccm $^n/_2$-Kalilauge.

Säurezahl: 181,1.
Molekulargewicht: 310,0.

Zur Ermittlung der Anzahl der doppelten Bindungen nahm ich die Bestimmung der Jodzahl vor und erhielt hierfür die Werte 87,78 und 87,28.

Die theoretisch berechnete Jodzahl für eine Säure mit 20 Kohlenstoffatomen und einer doppelten Bindung ist 81,80, für eine Säure mit 20 Kohlenstoffatomen und zwei doppelten Bindungen 163,70.

Aus diesen Zahlen ergibt sich, daß die vorliegende Säure eine einfach ungesättigte ist.

Es liegt nach diesen Untersuchungen nahe, anzunehmen, daß diese ungesättigte Säure die gleiche ist, die der bei der Oxydation erhaltenen Oxysäure zugrunde liegt.

Um dies noch näher zu untersuchen, oxydierte ich einerseits die ungesättigte Säure, andererseits führte ich sie in die gesättigte Verbindung über.

Oxydation der einfach ungesättigten Säure mit Kaliumpermanganat.

Die Oxydation der Säure mit Kaliumpermanganat wurde in gleicher Weise wie früher bei der Oxydation des gesamten Säuregemisches ausgeführt.

Ich erhielt hierbei eine Oxysäure, die nicht nur mit ihrem Schmelzpunkt 115 °, sondern auch in ihren sonstigen Eigenschaften mit der schon früher beschriebenen Oxysäure übereinstimmte.

Reduktion der ungesättigten Säure mit Nickelpulver und Wasserstoff.

Sabatier hat bekanntlich gezeigt, daß sich Wasserstoff an ungesättigte organische Verbindungen anlagert, wenn man sie in Dampfform mit Wasserstoff gemischt über Nickelpulver leitet. W. Normann hat nun gefunden, daß es gar nicht notwendig ist, die organische Verbindung zu verdampfen, daß die Reaktion vielmehr auch im flüssigen Zustand vorgenommen werden kann.

Diese Reaktion suchte ich nun auf die vorliegende ungesättigte Säure anzuwenden.

Es wurden zu diesem Zweck kleine Bimsteinstückchen mit Nickelnitrat getränkt und dieses durch Erhitzen in Nickeloxyd übergeführt. Die Bimsteinstücke wurden im Wasserstoffstrom auf 290° erhitzt, wobei das Nickeloxyd zu Nickel reduziert wurde.

Diese Bimsteinstücke wurden in eine Verbrennungsröhre gefüllt und diese in einem Verbrennungsofen in geneigter Lage, die Ausflußöffnung nach unten, auf 180—190° erhitzt. Am hochliegenden Teile des Rohres wurde ein in eine Kapillare ausgehender Tropftrichter angebracht, der erlaubte, die Säure ganz langsam, tropfenweise, zufließen zu lassen. Zugleich wurde ein sorgfältig gereinigter Wasserstoffstrom durch die Röhre geschickt. Die Reduktion ging sehr langsam, doch mit ziemlich quantitativer Ausbeute vor sich.

Die reduzierte Säure war fast vollständig an dem Bimstein haften geblieben und wurde aus diesem mit Alkohol ausgezogen. Nach nochmaligem Umkristallisieren aus Alkohol schieden sich weiße, glänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 70—71° ab.

Zur Bestimmung des Molekulargewichts wurde die Säurezahl ermittelt.

0,3894 g Säure brauchten 2,95 ccm $^n/_2$-Kalilauge zur Neutralisation.

Säurezahl: 179,0.
Molekulargewicht: 313,3.

Berechnet für $C_{20}H_{40}O_2$:

Säurezahl: 180,5.
Molekulargewicht: 312,0.

Diese Versuche bestätigen, daß die durch Reduktion des flüssigen Bromproduktes erhaltene ungesättigte Säure mit der im Lebertran ursprünglich vorhandenen einfach ungesättigten Säure übereinstimmt, die bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat die Dioxysäure liefert, und daß ihr tatsächlich die Formel $C_{20}H_{38}O_2$ zukommt.

Durch die Bromierung waren somit folgende Bromprodukte gefunden worden:

1. $C_{18}H_{28}O_2Br_8$
2. $C_{19}H_{30}O_2Br_8$
3. $C_{20}H_{38}O_2Br_2$.

Untersuchung des reduzierten Lebertrans.

Es ist schon im vorigen Abschnitt darauf hingewiesen worden, daß W. Normann die Reduktion ungesättigter organischer Verbindungen in flüssigem Zustand mittels Nickelpulver und Wasserstoff ausgeführt hat. Da diese Reaktion große technische Bedeutung besitzt, namentlich zur Reduktion ungesättigter Fettsäuren, wurde sie unter Patentschutz[1]) gestellt.

Herr Dr. Normann hatte die große Liebenswürdigkeit, mir eine größere Menge Lebertran nach

[1]) D. R.-P. Nr. 141029.

seinem Verfahren zu reduzieren, wofür ich ihm auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank ausspreche. Der reduzierte Tran ist eine feste, weiße, geruchlose Masse vom Schmelzpunkt 60°. Die Jodzahl ist bis auf 0,03 gesunken.

Von Farbreaktionen ergab nur die Bellier'sche Reaktion eine ganz schwache Rotfärbung. Die Allen'sche Farbreaktion gab der reduzierte Tran nicht.

100 g dieses reduzierten Trans wurden durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge verseift. Die Seife wurde mit 2—3 Litern Wasser erwärmt, wobei ein Teil in Lösung ging. Um das Arbeiten mit zu großen Flüssigkeitsmengen zu vermeiden, wurde der ungelöste Teil (1) heiß abfiltriert und von der Lösung getrennt untersucht.

Beim Erkalten der Lösung schieden sich etwa drei Viertel der Seife wieder aus. Dieser Teil (2) wurde durch Filtrieren von der Lösung (3) getrennt.

Aus der abgeschiedenen Kaliseife (2) wurden durch schwaches Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure die Säuren freigemacht. Diese wurden abfiltriert und in so viel Alkohol gelöst, daß die Lösung bei Zimmertemperatur gesättigt war.

Beim Abkühlen auf 0° schieden sich Kristalle aus, die nach nochmaligem Umkristallisieren den Schmelzpunkt 68—69° besaßen. Die Bestimmung der Säurezahl ergab folgenden Wert:

1,9209 g brauchten zur Neutralisation 13,52 ccm $^n/_2$-Kalilauge.

Säurezahl: 197,3.
Molekulargewicht: 284,2.

Die für Stearinsäure $C_{18}H_{36}O_2$ berechnete Säurezahl ist 197,7, das Molekulargewicht 284,0.

Die gefundene Säure konnte hiernach zwar schon als Stearinsäure angesprochen werden, da Schmelzpunkt

und Molekulargewicht mit den Werten dieser Säure genau übereinstimmen. Da sie aber in großer Menge vorhanden war, also einen wesentlichen Bestandteil des reduzierten Trans ausmacht, erschien es doch wünschenswert, sie noch etwas näher zu charakterisieren. Zu diesem Zwecke wurde ihr Amid und Anilid dargestellt. Diese Verbindungen wurden auf die schon früher beschriebene Weise gewonnen. Das Amid zeigte den Schmelzpunkt 108 °, das Anilid den Schmelzpunkt 95 °. Das Amid der Stearinsäure schmilzt bei 108 °, das Anilid bei 93°. Es unterliegt demnach keinem Zweifel, daß es sich wirklich um Stearinsäure handelt.

Die alkoholische Mutterlauge dieser Säure wurde nun mit einer Lösung von 20 g Bariumacetat in 300 ccm Alkohol und 200 ccm Wasser fraktioniert gefällt, indem ich aus einem Tropftrichter je 60 ccm der Bariumacetatlösung unter Umrühren mit der Turbine zufließen ließ. Die ausgeschiedenen Bariumsalze wurden abfiltriert, mit Schwefelsäure zerlegt und die freien Säuren aus Alkohol umkristallisiert. Es wurden auf diese Weise drei Fraktionen erhalten:

Ich bestimmte von jeder die Säurezahl:

1. Fraktion: Schmelzpunkt 63 °.

1,9660 g brauchten zur Neutralisation 13,47 ccm $^n/_2$-Kalilauge.

Säurezahl: 192,1.
Molekulargewicht: 292,5.

Berechnet für $C_{18}H_{36}O_2$:

Säurezahl: 197,7.
Molekulargewicht: 284,0.

2. Fraktion: Schmelzpunkt 62°.

1,7386 g brauchten zur Neutralisation 12,36 ccm $^n/_2$-Kalilauge.

Säurezahl: 199,3.
Molekulargewicht: 281,8.

Berechnet für $C_{18}H_{36}O_2$:

Säurezahl: 197,7.
Molekulargewicht: 284,0.

3. Fraktion: Schmelzpunkt 56°.

0,9510 g brauchten zur Neutralisation 7,11 ccm $^n/_2$-Kalilauge.

Säurezahl: 209,6.
Molekulargewicht: 268,0.

Berechnet für $C_{17}H_{34}O_2$:

Säurezahl: 208,0.
Molekulargewicht: 270,0.

Die drei Fraktionen wurden zur späteren Untersuchung aufgehoben.

Untersuchung der gelösten Kaliseife (3).

Die Lösung der Kaliseife (3) wurde mit Schwefelsäure angesäuert. Die hierdurch freigemachten Säuren wurden ebenfalls in Alkohol gelöst.

Auch hier schied sich beim Abkühlen der Lösung ein Teil wieder aus, doch schmolz dieser bei 58°.

Die Bestimmung der Säurezahl ergab folgende Werte:

1,6508 g brauchten zur Neutralisation 12,04 ccm $^n/_2$-Kalilauge.

Säurezahl: 205,0.
Molekulargewicht: 274,0.

Berechnet für $C_{17}H_{34}O_2$:

Säurezahl: 208,0.
Molekulargewicht: 270,0.

Nach dem Wiederausfällen und erneutem Umkristallisieren der Säure war der Schmelzpunkt auf 68° gestiegen. Die in der Mutterlauge gelöste Säure zeigte nach dem Verdunsten des Alkohols den Schmelzpunkt 56° und wurde zur späteren Untersuchung aufgehoben.

Die bei 68° schmelzende Säure wurde zur Reinigung nach den Angaben von Schwalb[1]) in den Methylester übergeführt.

Die Säure wurde in Alkohol gelöst und in die heiße Lösung Chlorwasserstoffgas eingeleitet; die gesättigte Lösung wurde hierauf noch 20 Minuten am Rückflußkühler gekocht und sodann in kaltes Wasser gegossen; ich erhielt so eine feste Masse von gelblicher Farbe und schwach unangenehmem Geruch, die abfiltriert, mit Natriumkarbonat gewaschen, getrocknet und aus Benzol umkristallisiert den Schmelzpunkt 46° zeigte.

Von diesem Ester wurde die Verseifungszahl bestimmt.

Zur Verseifung von 0,711 g Ester wurden 4,07 ccm $^n/_2$-Kalilauge verbraucht. Daraus berechnet sich die Verseifungszahl zu 160,7. Das Molekulargewicht des Esters ergibt sich hiernach zu 349,5.

Die für einen Ester der Formel $C_{22}H_{43}O_2CH_3$ theoretisch berechnete Verseifungszahl ist 158,2, das Molekulargewicht 355,0.

Die Säure wurde nun wieder freigemacht und nochmals aus Alkohol umkristallisiert. Der Schmelzpunkt

[1]) Liebigs Annalen 235, 137 (1886).

lag jetzt bei 72° und blieb auch bei wiederholtem Umkristallisieren unverändert. Es wurde nun nochmals die Bestimmung der Säurezahl vorgenommen.

1. 0,4580 g brauchten zur Neutralisation 2,68 ccm $^n/_2$-Kalilauge.

   Säurezahl: 165,0.
   Molekulargewicht: 340,6.

2. 1,2604 g brauchten zur Neutralisation 7,44 ccm $^n/_2$-Kalilauge.

   Säurezahl: 165,2.
   Molekulargewicht: 340,0.

Berechnet für $C_{22}H_{44}O_2$:

Säurezahl: 165,2.
Molekulargewicht: 340,0.

Es liegt demnach eine Säure vom Schmelzpunkt 72° und der Zusammensetzung $C_{22}H_{44}O_2$ vor.

Der Schmelzpunkt der normalen Behensäure liegt bei 84°. Die erhaltene Säure ist demnach mit der Behensäure isomer. Sie ist nur in sehr geringen Mengen vorhanden.

Das alkoholische Filtrat dieser Säure wurde wie vorher mit Bariumacetat fraktioniert gefällt.

Es wurden vier Fraktionen erhalten:

1. Fraktion: Schmelzpunkt 55°.
2. „ „ 55—56°.
3. „ „ 55°.
4. „ „ 48°.

Da die Schmelzpunkte keine großen Unterschiede zeigten, wurde zunächst nur von Fraktion 2 die Säurezahl bestimmt.

0,8520 g brauchten zur Neutralisation 6,44 ccm $^n/_2$-Kalilauge.

Säurezahl: 207,0.
Molekulargewicht: 264,7.

Die vier Fraktionen wurden zur späteren Untersuchung aufgehoben.

Untersuchung der schwerlöslichen Kaliseife (1).

Aus dem schwerlöslichen Rest der Kaliseife wurden die Säuren freigemacht und in sechs Fraktionen getrennt.

1. Fraktion: Schmelzpunkt 68°.
2. „ „ 60°.
3. „ „ 60—62°.
4. „ „ 55—56°.
5. „ „ 67—68°.
6. „ „ 56°.

Die Bestimmung der Säurezahl in den ersten drei Fraktionen führte zu folgenden Werten:

1. 1,9708 g der bei 68° schmelzenden Säure brauchten zur Neutralisation 12,47 ccm $^n/_2$-Kalilauge.

   Säurezahl: 177,3.
   Molekulargewicht: 316,1.

2. 1,6292 g der bei 60° schmelzenden Säure brauchten zur Neutralisation 10,70 ccm $^n/_2$-Kalilauge.

   Säurezahl: 184,1.
   Molekulargewicht: 306,7.

3. 2,8652 g der bei 60—62° schmelzenden Säure brauchten zur Neutralisation 18,28 ccm $^n/_2$-Kalilauge.

Säurezahl: 178,9.
Molekulargewicht: 315,8.

Berechnet für $C_{20}H_{40}O_2$:

Säurezahl: 180,0.
Molekulargewicht: 312,0.

Fraktion 1 und 2 wurden nochmals umkristallisiert und die zuerst sich abscheidenden Teile vom Schmelzpunkt 64—65° und 60—62° mit 3 vereinigt und aus Benzol umkristallisiert. Der hierbei zuerst sich ausscheidende Teil hatte den Schmelzpunkt 69—71°. Die Mutterlauge wurde zur späteren Untersuchung aufgehoben. Der Schmelzpunkt der auskristallisierten Säure konnte durch mehrmaliges Umkristallisieren bis auf 74° erhöht werden, blieb aber im allgemeinen bei 71° konstant. Es wurde nun nochmals die Säurezahl bestimmt.

1,9378 g brauchten zur Neutralisation 12,24 ccm $^n/_2$-Kalilauge.

Säurezahl: 179,1.
Molekulargewicht: 313,7.

Berechnet für $C_{20}H_{40}O_2$:

Säurezahl: 180,0.
Molekulargewicht: 312,0.

Da sich das Molekulargewicht nach dem Umkristallisieren nicht geändert hatte, konnte angenommen werden, daß eine einheitliche Säure von der Zusammensetzung der Arachinsäure $C_{20}H_{40}O_2$ vorlag.

Da diese Säure in großer Menge vorhanden war, schien es zweckmäßig, sie noch durch Darstellung einiger Abkömmlinge sicherzustellen.

Methylester der Säure $C_{20}H_{40}O_2$.

Die Darstellung des Methylesters wurde in der früher beschriebenen Weise vorgenommen. Der erhaltene Ester schmolz bei 50° (Arachinsäuremethylester 54°).

0,2654 g des Esters wurden mit $^n/_2$-Kalilauge verseift. Es waren hierzu 1,63 ccm notwendig. Daraus berechnet sich als

Verseifungszahl: 172,6
und als Molekulargewicht: 325,4.

Berechnet für $C_{20}H_{39}O_2CH_3$:

Verseifungszahl: 172,3.
Molekulargewicht: 326,0.

Äthylester der Säure $C_{20}H_{40}O_2$.

Der Äthylester wurde in gleicher Weise dargestellt. Er hat den Schmelzpunkt 49° (Arachinsäureäthylester 49—50°).

Zur Verseifung von 1,9467 g Ester wurden 11,46 ccm $^n/_2$-Kalilauge gebraucht. Daraus berechnet sich als

Verseifungszahl: 165,1
und als Molekulargewicht: 340,4.

Berechnet für $C_{20}H_{39}O_2C_2H_5$:

Verseifungszahl: 165,2.
Molekulargewicht: 340,0.

Durch Reduktion der Dioxysäure war eine gesättigte Säure erhalten worden von der Zusammensetzung $C_{20}H_{40}O_2$ und dem Schmelzpunkt 71°. Ebenso hatte die Reduk-

tion des flüssigen Bromadditionsprodukts diese gleiche Säure $C_{20}H_{40}O_2$ vom Schmelzpunkt 71° ergeben.

Wir haben nun zum dritten Male, im reduzierten Tran, diese Säure $C_{20}H_{40}O_2$ vom Schmelzpunkt 71° erhalten. Um sie ganz sicher als die gleiche wie die früher erhaltene zu charakterisieren, stellte ich auch von dieser Säure das Amid und das Anilid auf die gleiche Weise wie früher dar. Das Amid zeigte den Schmelzpunkt 112°, das Anilid den Schmelzpunkt 100°.

Es unterliegt also keinem Zweifel, daß die drei auf verschiedenem Wege erhaltenen Säuren identisch und zwar Arachinsäure sind.

Nachdem die Untersuchung der Hauptfraktionen der Säuren hiermit beendet war, erübrigte sich noch eine Trennung der in den andern Fraktionen und Mutterlaugen vorhandenen Säuren.

Die Fraktionen von annähernd gleichem Schmelzpunkt und Molekulargewicht wurden zusammengegeben und umkristallisiert. Die jeweiligen Mutterlaugen wurden vereinigt und in gleicher Weise behandelt. Dies wurde so lange fortgesetzt, bis in den einzelnen Portionen Schmelzpunkt und Säurezahl auch nach mehrmaligem Umkristallisieren unverändert blieben.

Es gelang auf diese Weise, noch folgende drei Fraktionen zu erhalten:

Die Hauptmenge zeigte den Schmelzpunkt 69°.

0,4072 g dieser Säure brauchten zur Neutralisation 2,9 ccm $^n/_2$-Kalilauge.

Säurezahl:	197,6.
Molekulargewicht:	284,0.

Berechnet für $C_{18}H_{36}O_2$:

Säurezahl:	197,7.
Molekulargewicht:	284,0.

Dieser Teil war also auch Stearinsäure.

Eine weitere Fraktion schmolz bei 63 °.

Die Bestimmung der Säurezahl ergab folgende Werte:

1. 2,9028 g brauchten zur Neutralisation 19,4 ccm $^n/_2$-Kalilauge.

   Säurezahl: 187,3.
   Molekulargewicht: 299,8.

2. 1,1033 g brauchten zur Neutralisation 7,4 ccm $^n/_2$-Kalilauge.

   Säurezahl: 188,4.
   Molekulargewicht: 298,1.

Berechnet für $C_{19}H_{38}O_2$:

Säurezahl: 188,5.
Molekulargewicht: 298,0.

Die Säure hat also die Zusammensetzung $C_{19}H_{38}O_2$.

Aus der entsprechenden ungesättigten Säure entsteht bei der Bromierung das in Alkohol lösliche Oktobromid. Sie ist nur in geringer Menge vorhanden.

Die dritte Fraktion schmolz bei 62°. 1,3684 g dieser Säure brauchten zur Neutralisation 10,87 ccm $^n/_2$-Kalilauge.

Säurezahl: 222,6.
Molekulargewicht: 252,1.

Berechnet für $C_{16}H_{32}O_2$.

Säurezahl: 219,4.
Molekulargewicht: 256,0.

Diese Säure ist also als Palmitinsäure anzusprechen.

Meine Untersuchungen haben ergeben, daß im Lebertran folgende Säuren vorhanden sind:

1. Palmitinsäure $C_{16}H_{32}O_2$. Sie ist zu etwa 2% vorhanden. Die Palmitinsäure wurde auch von Heyerdahl und Bull nachgewiesen. Fokin hatte vor der elektrolytischen Reduktion des Trans die festen Säuren abgeschieden. Er fand daher auch keine Palmitinsäure.
2. Therapinsäure $C_{18}H_{28}O_2$. Sie wurde in Form ihres unlöslichen Oktobromids bei der Bromierung der Fettsäuren erhalten. Im Gegensatz zu der Annahme von Heyerdahl kommt ihr die Formel $C_{18}H_{28}O_2$ zu.

   Bull hat bei seinen Untersuchungen keine vierfach ungesättigte Säure erhalten.

   Bei der Reduktion geht die Therapinsäure in Stearinsäure über. Auch Fokin fand im reduzierten Tran Stearinsäure und außerdem noch eine isomere Säure. Ich erhielt nur gewöhnliche Stearinsäure vom Schmelzpunkt 69°; es besitzt also auch die Therapinsäure eine unverzweigte Kohlenstoffkette. Fokins isomere Stearinsäure ist vielleicht ein Gemisch von Palmitinsäure und Arachinsäure gewesen.
3. Eine vierfach ungesättigte Säure von der Zusammensetzung $C_{19}H_{30}O_2$.

   Diese wurde ebenfalls bei der Bromierung der Fettsäuren in Form ihres Oktobromids vom Schmelzpunkt 127° nachgewiesen. Im reduzierten Tran war die entsprechende gesättigte Säure $C_{19}H_{38}O_2$ vom Schmelzpunkt 63° vorhanden. Auch Fokin fand diese Säure im reduzierten Tran, doch nur als Gemisch in Verbindung mit Stearinsäure. Diese Säure ist, den Ausbeuten an dem Bromderivat und an reduzierter Säure nach zu schließen, nur in sehr geringer Menge vorhanden.

4. Jekoleinsäure $C_{20}H_{38}O_2$. Sie gibt bei der Oxydation eine Dioxysäure vom Schmelzpunkt 115°, bei der Bromierung ein flüssiges Bromprodukt, aus dem durch Reduktion die freie ungesättigte Säure und durch weitere Reduktion Arachinsäure erhalten wurde.

   Hieraus ergibt sich für die Jekoleinsäure die Formel $C_{20}H_{38}O_2$. Sie stimmt daher mit der Gadoleinsäure von Bull überein, deren Oxyderivat allerdings erst bei 127° schmilzt.

5. In geringer Menge wurde im reduzierten Tran auch eine Säure vom Schmelzpunkt 73° gefunden, die mit der Behensäure isomer zu sein scheint. Ein entsprechendes Bromprodukt und eine entsprechende Oxysäure habe ich nicht erhalten. Der Grund hierfür mag darin liegen, daß diese Säure nur in sehr geringer Menge im Tran enthalten ist. Bull fand bei seinen Untersuchungen Erukasäure; es ist möglich, daß es sich hier doch um Behensäure handelt und der abweichende Schmelzpunkt nur auf Verunreinigungen zurückzuführen ist.

Nach den Mengenverhältnissen, in welchen die verschiedenen Säuren und ihre Abkömmlinge erhalten wurden, sind als wesentliche Bestandteile des Trans die Therapinsäure $C_{18}H_{28}O_2$ und Jekoleinsäure $C_{20}H_{38}O_2$ anzusehen, die in annähernd gleichen Teilen vorhanden sind und zusammen gegen 80—90% der Fettsäuren des Lebertrans ausmachen.

Die vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium (Abt. d. phil. Fak) der Universität Freiburg i. Br. auf Veranlassung von Herrn Professor Dr. W. Meigen ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Professor Meigen für die mir jederzeit freundlichst geleistete Hilfe und Unterstützung meinen herzlichsten Dank auszusprechen. Ebenso sei es mir an dieser Stelle gestattet, Herrn Professor Dr. L. Gattermann für das mir bewiesene Wohlwollen bestens zu danken.